

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270057

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/92  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 4/92  
8/10

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-67548

(22) 出願日 平成9年(1997)3月21日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 川畑 雅子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 宗内 篤夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

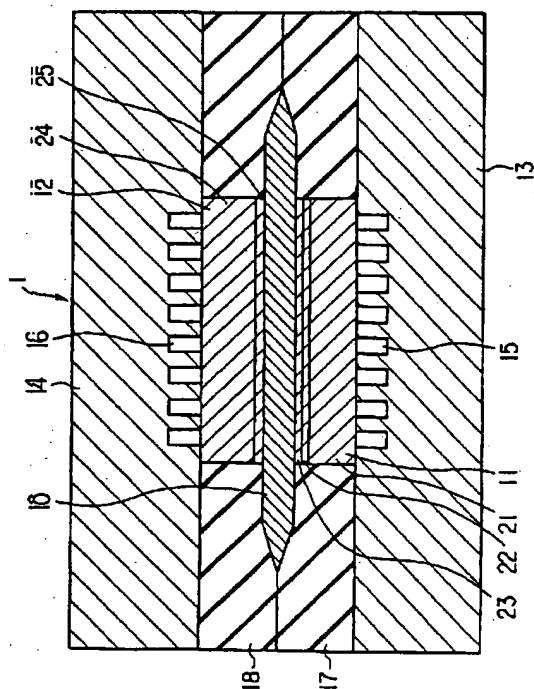
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料ガス中に多量のCOが含まれていても燃料極の触媒がCOで被毒されのを抑制でき、同時に良好な電池電圧特性が得られる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜10に接触する側に50重量%未満のルテニウムを含有した第1の白金-ルテニウム触媒層23を備え、ガス拡散層側に50重量%以上のルテニウムを含有した第2の白金-ルテニウム触媒層22を備えた燃料極11を組込んでいる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子電解質膜に接触する側に50重量%未満のルテニウムを含有した第1の白金-ルテニウム触媒層を備え、ガス拡散層側に50重量%以上のルテニウムを含有した第2の白金-ルテニウム触媒層を備えた燃料極を具備してなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

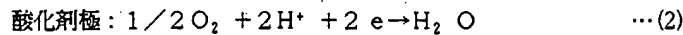
【請求項2】前記第1および第2の白金-ルテニウム触媒層を構成している白金-ルテニウムは、合金化されていることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】前記燃料極に供給される燃料ガスは、一酸化炭素を250～1000 ppm含んでいることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

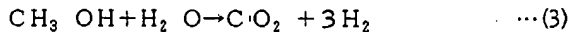
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素イオン伝導性を有する高分子膜あるいは水素イオン伝導性を有する無機または有機材料粉末と結着剤としての高分子材料との

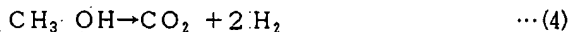


で表される電気化学的な反応式により発電が行われる。触媒としては、通常、白金カーボン担持触媒が使われる。上記反応式において、電子は燃料極から酸化剤極へと外部回路を通して移動し、プロトンは電解質中を移動し、反応生成物として酸化剤極側で生成水がつけられる。

【0005】このような固体高分子型燃料電池の燃料としては、純水素が用いられる場合もあるが、多くの場



これ以外に、



の反応も起こる。また、全体としては炭酸ガスや水素以外に副生成物としての1～5%のCOを含んだものとなる。

【0008】ところで、副生成物のCOを含む改質ガスを電池の燃料極に直接供給すると、COが燃料極の白金触媒に吸着する現象が起り、白金触媒が被毒される。触媒がCOによって被毒されると、燃料極の反応が阻害されて電池性能が低下する。固体高分子型燃料電池は作動温度が常温～80℃と低いため、数10ppm程度のCOで燃料極触媒の被毒が起る。文献(R.A.Lemons, J. Power Sources, 25, 251, 1990)によれば、固体高分子型燃料電池の80℃作動時におけるCO許容濃度は10ppmと報告されている。

【0009】このため、通常は、改質器から出たガスをシフトコンバータやCO酸化除去装置などを通してCO濃度を低減させて電池の燃料極に供給する方式がとられている。しかし、CO濃度を確実に許容値の10ppm以下に低減することは難しく、このため複数段に互って選択

複合材を電解質として用いる固体高分子型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高効率のエネルギー変換装置として、燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、用いる電解質の種類により、たとえばアルカリ型、固体高分子型、リン酸型などの低温作動燃料電池と、熔融炭酸塩型、固体炭化物型などの高温作動燃料電池とに大別される。

【0003】これらのうち、電解質としてイオン伝導性を有する高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池は、コンパクトな構造で高出力密度が得られることから、宇宙用、離島用、定地用、車両用などの電源として注目されている。

【0004】プロトン伝導型の燃料電池では、電解質と電極との界面で触媒の存在下において、燃料極側から供給される水素濃度の高い燃料ガスと、酸化剤極側から供給される酸素あるいは空気とで、

合、メタノールなどのアルコール系の燃料またはメタンガスなどの炭化水素系の燃料を改質することによって得られた水素の豊富な改質ガスが用いられる。

【0006】たとえば、メタノール改質の場合を例にとると、200～300℃で水蒸気を加えたとき、(3)式に示すように、炭酸ガスと水素とが生成される反応となる。

## 【0007】

酸化などのCO除去装置を設置する必要があり、システム構成が複雑で大掛かりなものになるという問題があった。

【0010】そこで、この問題を回避するために、COに被毒されにくい触媒、たとえば白金-ルテニウム触媒を燃料極の触媒として使用することが考えられる。ルテニウムはCOを酸化させる。このため、白金-ルテニウム触媒は、白金触媒と比較してCO被毒に対する耐性が格段に優れており、特にルテニウムが50重量%以上の白金-ルテニウム触媒では被毒による電圧低下を抑えることが可能である(特開平7-183081号公報)。

【0011】しかしながら、ルテニウムは白金に比べて本来の電極反応として要求される水素酸化の活性が低い。ルテニウム濃度の高い触媒ほど耐CO被毒性に優れているが、一方においては白金濃度が相対的に低くなるため、従来の白金触媒を用いた電池の運転開始時の電圧よりも低い電池電圧しか得られない。このように、白金-ルテニウム触媒では耐CO被毒性と水素酸化活性とが

相反する関係にあるため、これらを同時に得ることが困難であった。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、燃料改質系の単純化を図るために、燃料極の触媒としてCOを酸化させるルテニウムを多く含んだ白金-ルテニウム触媒を用いた従来の固体高分子型燃料電池にあっては、燃料極に白金触媒を用いた電池の運転開始時の電池電圧より、低い電圧しか得られない問題があった。

【0013】そこで本発明は、燃料ガス中にCOが250～1000ppm含有していても燃料極の触媒がCOで被毒されるのを抑制でき、同時に良好な電池電圧特性を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的としている。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る固体高分子型燃料電池は、高分子電解質膜に接触する側に50重量%未満のルテニウムを含有した第1の白金-ルテニウム触媒層を備え、ガス拡散層側に50重量%以上のルテニウムを含有した第2の白金-ルテニウム触媒層を備えた燃料極を具備してなることを特徴としている。なお、第1および第2の白金-ルテニウム触媒層を構成する白金-ルテニウムは、合金化されていることが好ましい。

【0015】触媒のCO被毒は、COが白金上の反応サイトへ化学吸着することで生じる。白金-ルテニウム触媒の場合、ルテニウムの存在により白金触媒と比較して反応サイトとCOとの間に働く相互作用が弱く、COの反応サイトへの吸着力は弱い。その傾向はルテニウムの濃度に依存する。

【0016】本発明に係る固体高分子型燃料電池では、燃料極に供給される燃料ガスが高分子電解質膜との反応界面に移行する経路上でガスの流れ方向の上流側にルテニウム含有量の多い第2の白金-ルテニウム触媒層を位置させているので、この第2の白金-ルテニウム触媒層によって高濃度のCOが反応サイトへ移行するのをブロックすることができる。すなわち、ルテニウム含有量の多い第2の白金-ルテニウム触媒層は、反応界面に位置しているルテニウム含有量の少ない第1の白金-ルテニウム触媒層を保護する役割を発揮する。したがって、反応界面に位置しているルテニウム含有量の少ない第1の白金-ルテニウム触媒層は、電極反応が阻害されることなく、高い水素酸化活性を維持することができる。この機能は、CO濃度が250～1000ppmにおいても発揮される。

【0017】なお、第1および第2の白金-ルテニウム触媒層を構成する白金-ルテニウムは、混合形態より、合金形態の方が好ましい。合金形態にすると、白金とルテニウムとを均一に分布させることができるので、COの酸化場所と水素の酸化場所とを均一に分布させること

ができ、この結果として混合形態に比べて電池電圧を高めることができる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら発明の実施形態を説明する。

【0019】図1には本発明の一実施形態に係る固体高分子型燃料電池における単位セル1が示されている。

【0020】この単位セル1は、高分子電解質膜10と、この高分子電解質膜10を相互で挟持するように配置された燃料極11および酸化剤極12と、燃料極11の背面に接触配置された多孔質体製の燃料極側集電体13と、酸化剤極12の背面に接触配置された酸化剤極側集電体14と、燃料極側集電体13の燃料極11に接触する面に形成されて燃料極11に燃料ガスを分配供給する複数の燃料供給溝15と、酸化剤極側集電体14の酸化剤極12に接触する面に形成されて酸化剤極12に酸化剤ガスを分配供給する複数の酸化剤供給溝16とを含んでいる。

【0021】なお、図1中、17、18は、高分子電解質膜10、燃料極11および酸化剤極12からなる膜電極複合体の周囲を取り囲んで燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏洩を防止するとともに燃料極側集電体13と酸化剤極側集電体14との間の絶縁を確保する額縁状のシール材を示している。

【0022】高分子電解質膜10、燃料極11および酸化剤極12は、シート状に形成されており、内部抵抗低減のためにその厚みはたとえば1mm以下に形成されている。また、高分子電解質膜10、燃料極11および酸化剤極12の対向面積は、発電に必要な電流密度によって決定される。

【0023】ここで、燃料極11としては次のような工程を経て形成されたものが用いられている。すなわち、カーボン多孔質体の表面上にカーボン粉末とPTFE分散液とのスラリーを塗布し、これを大気中で焼結してガス拡散層21を形成した。このガス拡散層21の一表面に、ルテニウムが80重量%の白金-ルテニウム合金/カーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して得たスラリーを乾燥後の白金担持量が0.3mg/cm<sup>2</sup>となるまで塗布してルテニウムをより多く含む白金-ルテニウム触媒層(第2の白金-ルテニウム触媒層)22を形成した。次に、この白金-ルテニウム触媒層22の上に、ルテニウムが20重量%の白金-ルテニウム合金/カーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して得たスラリーを乾燥後の白金担持量が0.3mg/cm<sup>2</sup>となるまで塗布してルテニウム含有量の少ない白金-ルテニウム触媒層(第1の白金-ルテニウム触媒層)23を形成した。このようにして電極面積が9cm<sup>2</sup>の燃料極11を完成させた。

【0024】一方、酸化剤極12としては次のような工程を経て形成されたものが用いられている。すなわち、

カーボン多孔質体の表面上にカーボン粉末とPTFE分散液とのスラリーを塗布し、これを大気中で焼結してガス拡散層24を形成した。このガス拡散層24の一表面に白金カーボン担持触媒とフッ素系高分子溶液と水とを混合して得たスラリーを塗布し乾燥させて白金触媒層25を形成した。このようにして電極面積が $9\text{cm}^2$ の酸化剤極12を完成させた。

【0025】このようにして得られた燃料極11の白金-ルテニウム触媒層23が高分子電解質膜10の一方の面に接触し、酸化剤極12の白金触媒層25が高分子電解質膜10の他方の面に接触するように、燃料極11と酸化剤極12とで高分子電解質膜10を挟んでホットプレスし、この膜電極複合体と額縁状のシール材17、18とを燃料極側集電体13と酸化剤極側集電体14との間に配置し、積層方向に締めつけて単位セル1としている。

【0026】一方、参考例として、燃料極の触媒層が異なるのみで他は同じ条件の5種類の単位セル、すなわち、燃料極の触媒層が(a) Pt触媒層のみ、(b) Pt-Ru (20重量%) 合金触媒層のみ、(c) Pt-Ru (40重量%) 合金触媒層のみ、(d) Pt-Ru (60重量%) 合金触媒層のみ、(e) Pt-Ru (80重量%) 合金触媒層のみの5種類の単位セルを組み立てた。

【0027】このようにして得られた合計6種類の単位セルについて、電池温度 $80^\circ\text{C}$ で発電試験を行った。なお、燃料ガス供給圧力を $2\text{kg}/\text{cm}^2$ とし、 $120^\circ\text{C}$ でバブリングして燃料供給溝15に流した。また、酸化剤供給圧力も $2\text{kg}/\text{cm}^2$ とし、酸化剤として空気を酸化剤供給溝16に流した。そして、燃料ガスとしてCOを含まない改質模擬ガスを供給したときと、COを500ppm含有した改質模擬ガスを供給したときとの電流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ における電池電圧を調べたところ、図2に示す結果が得られた。

【0028】この図から判るように、本実施形態に係る電池では、COを含まない改質模擬ガスを供給したときの電圧がPt触媒層のみを用いた電池のCOを含まない改質模擬ガスを供給したときの電圧とほぼ同じ値を示している。また、COを500ppm含有した改質模擬ガスを供給した試験では、参考例(a)～(e)の電池では電圧が著しく低下したのに対し、本実施形態に係る電池では50mV程度の低下となった。また、本実施形態に係る電池の場合、CO濃度が300ppm以下の電圧低下は高々10～30mV程度であった。

【0029】一方、CO濃度と電池電圧との関係を調べたところ、図3に示す結果が得られた。本実施形態に係る電池では、CO濃度が1000ppmの場合でも、CO濃度が0ppmのときの電圧に対して電圧低下が18%程度と極めて少ないことが判った。これは、燃料ガスが高分子電解質膜10との反応界面に移行する経路上で上流側にルテニウム含有量の多い白金-ルテニウム触媒層22を位置

させ、下流側、つまり反応界面側にルテニウム含有量の少ない白金-ルテニウム触媒層23を位置させているので、白金-ルテニウム触媒層23側に移行しようとする高濃度のCOを白金-ルテニウム触媒層22のルテニウムで酸化し、反応界面に濃度の高いCOが移行するのを阻止していることによる。

【0030】なお、上述した説明から判るように、上流側に設けられる白金-ルテニウム触媒層22はCOを酸化する役目を果たす必要があるため、ルテニウム含有量が50重量%以上であることが必要である。また、下流側に設けられる白金-ルテニウム触媒層23は水素を酸化する役目を果たす必要があるため、ルテニウム含有量が50重量%未満であることが必要である。

【0031】また、上述した例では、白金-ルテニウム合金触媒を用いているが、必ずしも合金触媒である必要はない。ただし、CO被毒に対する耐性は白金-ルテニウム混合触媒に比べて合金触媒の方が大きいので、白金-ルテニウム合金触媒を用いることが好ましい。

【0032】また、燃料極の触媒として白金、ルテニウムに加えてこれ以外の貴金属を含有する3元素系の触媒を用いても同じ効果を得ることができる。また、酸化剤極の触媒には白金触媒の他に合金触媒を使用してもよい。また、固体高分子型燃料電池では、燃料極側から加温する方式もあるが、このような方式のものに本発明を適用しても被毒の抑制効果を得ることができる。さらに、燃料としては改質ガス以外にメタノールなどの液体燃料を直接燃料極に供給して発電する燃料電池においても同等の効果が得られる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、燃料ガス中に250ppmを超えるCOが含まれている場合でも、燃料極の触媒がCOで被毒されるのを抑制でき、同時に良好な電池電圧特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る固体高分子型燃料電池における単位セルの縦断面図

【図2】同単位セルの特性を参考例のセルと比較して示す図

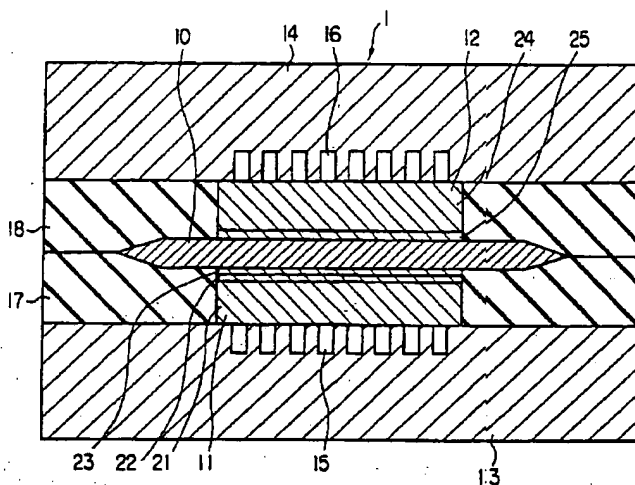
【図3】同単位セルの特性を参考例のセルと比較して示す図

【符号の説明】

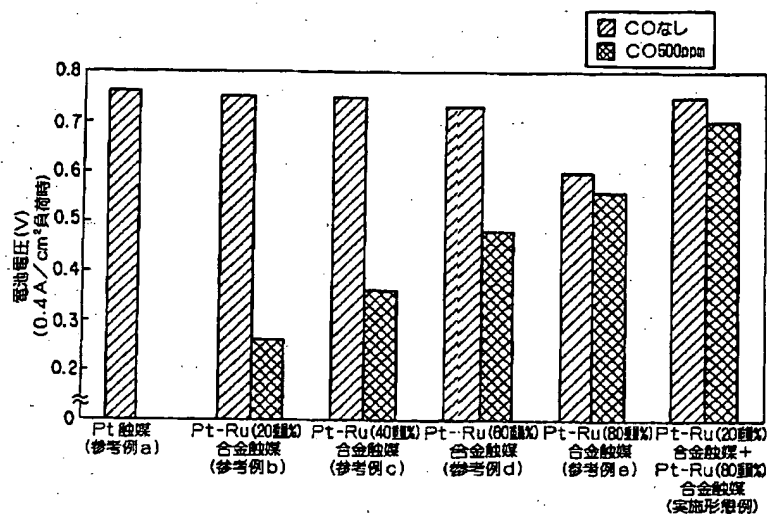
- 1…単位セル
- 10…高分子電解質膜
- 11…燃料極
- 12…酸化剤極
- 13…燃料極側集電体
- 14…酸化剤極側集電体
- 15…燃料供給溝
- 16…酸化剤供給溝
- 17, 18…額縁状のシール材

- 21, 24...ガス拡散層  
 22...ルテニウム含有量の多い白金-ルテニウム触媒層  
 23...ルテニウム含有量の少ない白金-ルテニウム触媒層  
 層  
 25...白金触媒層

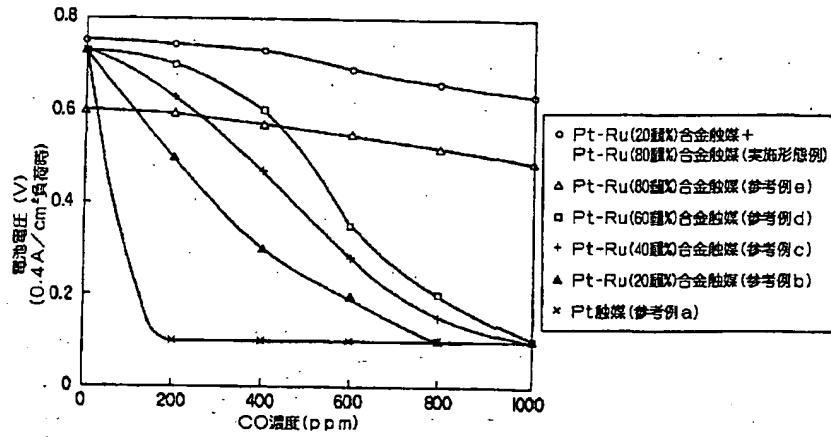
【図1】



【図2】



【図3】



SOLID HIGH MOLECULAR FUEL CELL

Patent Number: JP10270057

Publication date: 1998-10-09

Inventor(s): KAWABATA MASAKO; MUNEUCHI ATSUO

Applicant(s):: TOSHIBA CORP

Requested Patent: JP10270057

Application Number: JP19970067548 19970321

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M4/92 ; H01M8/10

EC Classification:

Equivalents:

-----  
Abstract  
-----

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell in which catalyst dose not suffer from toxicity caused by CO and has good battery performance, by placing a platinum ruthenium catalyst layer with low ruthenium contents on its side which contacts with a high molecular electrolyte film of its fuel electrode, and placing a platinum ruthenium catalyst layer with high ruthenium contents on its gas dispersion layer side.

SOLUTION: By coating slurry which is produced by mixing platinum- ruthenium- alloy/carbon-carrier-catalyst having 80 wt.% of ruthenium, fluorine- based high molecular solution, and water on a surface of a gas dispersion layer 21 of a fuel electrode 11 until amount of carried platinum after drying becomes about 0.3 mg/cm<sup>2</sup> , a platinum-ruthenium catalyst layer 22 containing more than 50% of ruthenium is produced. By coating slurry which contains platinum- ruthenium having 20% of ruthenium on the catalyst layer 22 and is adjusted as mentioned above, and forming platinum-ruthenium catalyst layer 23 having less than 50% of ruthenium, the fuel electrode 11 is produced completely. The platinum-ruthenium catalyst layer 23 of the fuel electrode 11 is contacted with one surface of the high molecular electrolyte film 10.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - 12

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

[Claim 1] The solid-state macromolecule type fuel cell characterized by coming to provide the fuel electrode which equipped the side in contact with a polyelectrolyte layer with the 1st platinum-ruthenium catalyst bed which contained Suemitsu's ruthenium 50% of the weight, and was equipped with the 2nd platinum-ruthenium catalyst bed which contained 50% of the weight or more of the ruthenium in the gaseous diffusion layer side.

[Claim 2] The platinum-ruthenium which constitutes the above 1st and the 2nd platinum \*\*\*\*\* catalyst bed is a solid-state macromolecule type fuel cell according to claim 1 characterized by being alloyed.

[Claim 3] The fuel gas supplied to the aforementioned fuel electrode is a solid-state macromolecule type fuel cell according to claim 1 characterized by a carbon monoxide being by 250 - 1000 ppm \*\*\*\*.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the solid-state macromolecule type fuel cell using the composite of inorganic [ which has the poly membrane which has hydrogen-ion conductivity, or hydrogen-ion conductivity ] or organic-material powder, and the polymeric materials as a binder as an electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the fuel cell attracts attention as efficient energy-conversion equipment. A fuel cell is divided roughly into low-temperature operation fuel cells, such as for example, an alkali type, a solid-state macromolecule type, and a phosphoric-acid type, and elevated-temperature operation fuel cells, such as a melting carbonate type and a solid-acid ghost type, by the modality of electrolyte to use.

[0003] Among these, since high power density is obtained with compact structure, the solid-state macromolecule type fuel cell using the polyelectrolyte layer which has an ion conductive ceramics as an electrolyte attracts attention as power the object for space, the object for a detached island, the constant object for grounds, for vehicles, etc.

[0004] By the fuel cell of a proton conduction type, with the fuel gas with the high hydrogen concentration supplied to the bottom of presence of a catalyst from a fuel-electrode side by the interface of an electrolyte and an electrode, and the oxygen or air supplied from an oxidizer pole side Fuel-electrode:  $H_2 \rightarrow 2H^{++} + 2e^-$  -- (1) Oxidizer pole:  $1/2O_2 + 2H^{++} + 2e^- \rightarrow H_2O$  -- (2) Power generation is performed by the electrochemical reaction formula expressed. As a catalyst, a platinum carbon support catalyst is usually used. in the above-mentioned reaction formula, an electron is moved to an oxidizer pole through an external circuit from a fuel electrode, a proton moves in the inside of an electrolyte, is made into a resultant, and comes out, and generation water is built with an oxidizer pole side

[0005] As a propellant of such a solid-state macromolecule type fuel cell, although pure hydrogen may be used, in many cases, the abundant reforming gas of the hydrogen obtained by reforming the propellant of hydrocarbon systems, such as a propellant of alcoholic systems, such as methanol \*\*, or methane, is used.

[0006] For example, it is (3), when the case of a methanol reforming was taken for the example and a steam is added by 200 - 300 \*\*. As shown in a formula, it becomes the reaction by which carbon dioxide gas and hydrogen are generated.

[0007]

$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$  -- (3) Except [ this ],  $CH_3OH \rightarrow CO_2 + 2H_2$  -- (4) A reaction also happens. Moreover, it becomes what contained CO of 1 - 5 % as a by product as whole in addition to carbon dioxide gas or hydrogen.

[0008] By the way, if the reforming gas containing CO of a by product is directly supplied to the fuel electrode of a cell, the phenomenon in which CO sticks to the platinum catalyst of a fuel electrode will happen, and the poisoning of the platinum catalyst will be carried out. If the poisoning of the catalyst is carried out by CO, the reaction of a fuel electrode will be checked and a cell performance will fall. Since operation temperature is as low as ordinary temperature -80 degree C, a solid-state macromolecule type fuel cell is several 10 ppm. The poisoning of a fuel-electrode catalyst happens by CO of a grade. CO [ according to the reference (R. A. Lemons, J. Power Sources, 25, 251, 1990) ] threshold limit value at the time of 80 degree-C operation of a solid-state macromolecule type fuel cell is 10 ppm. It is reported.



[0009] For this reason, the method which a shift converter, CO oxidization stripper, etc. are made to usually reduce CO concentration through the gas which came out of the reforming machine, and is supplied to the fuel electrode of a cell is taken. However, it is 10 ppm of an allowed value certainly about CO concentration. For decreasing below, the problem that it is difficult, and more than one need to cover a card row for this reason, it is necessary to install CO strippers, such as a selective oxidation, and a system configuration will become complicated and large-scale is \*\*\*\*\*

[0010] Then, in order to avoid this problem, it can consider using the catalyst by which a poisoning is seldom carried out to CO, for example, a platinum-ruthenium catalyst, as a catalyst of a fuel electrode. A ruthenium oxidizes CO. for this reason, especially the ruthenium is able for the resistance over CO poisoning to be markedly alike, and for the platinum \*\*\*\*\* catalyst to be excellent in it as compared with the platinum catalyst, and to stop the sag by the poisoning with 50% of the weight or more of a platinum-ruthenium catalyst (JP,7-183081,A)

[0011] However, the activity of a ruthenium of hydro-acid-izing demanded as original electrode reaction compared with platinum is low. Although the catalyst with higher ruthenium concentration is excellent in CO-proof poisoning nature, since platinum concentration becomes low relatively in one side, only a cell voltage lower than the voltage at the time of the start up of the cell using the conventional platinum catalyst is obtained. Thus, since it was in the relation with which CO-proof poisoning nature and hydro-acid-ized activity disagree with a platinum 1 ruthenium catalyst, it was difficult to obtain these simultaneously.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If it was in the conventional solid-state macromolecule type fuel cell using the platinum-ruthenium catalyst containing many rutheniums which oxidize CO as a catalyst of a fuel electrode in order to attain the simplification of a propellant reforming system like \*\*\*\*, there was a problem from which only a low voltage is obtained from the cell voltage at the time of the start up of a cell which used the platinum catalyst for the fuel electrode.

[0013] Then, for this invention, CO is 250-1000 ppm in fuel gas. Even if it contains, it can suppress that the poisoning of the catalyst of a fuel electrode is carried out by CO, and it aims at offering the solid-state macromolecule type fuel cell which can acquire a good cell-voltage property simultaneously.

[0014]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is characterized by the solid-state macromolecule type fuel cell concerning this invention coming to provide the fuel electrode which equipped the side in contact with a polyelectrolyte layer with the 1st platinum-ruthenium catalyst bed which contained Suemitsu's ruthenium 50% of the weight, and was equipped with the 2nd platinum-ruthenium catalyst bed which contained 50% of the weight or more of the ruthenium in the gaseous diffusion layer side. In addition, as for the platinum-ruthenium which constitutes the 1st and 2nd platinum \*\*\*\*\* catalyst beds, being alloyed is desirable.

[0015] CO produces CO poisoning of a catalyst by the thing on platinum to do for reaction \*\*\*\*\* chemisorption. In the case of a platinum-ruthenium catalyst, the interaction committed between a reaction site and CO by presence of a ruthenium as compared with a platinum catalyst is weak, and the adsorption power to the reaction site of CO is weak. It depends for the inclination on the concentration of a ruthenium.

[0016] In the solid-state macromolecule type fuel cell concerning this invention, since the fuel gas supplied to a fuel electrode is locating the 2nd platinum-ruthenium catalyst bed with many ruthenium contents in the upstream side of the direction of flow of gas on the path which shifts to the reaction interface with a polyelectrolyte layer, it can block that high-concentration CO shifts to a reaction site by this 2nd platinum-ruthenium catalyst bed. That is, the 2nd platinum-ruthenium catalyst bed with many ruthenium contents demonstrates the role from which the 1st platinum-ruthenium catalyst bed with few ruthenium contents located in a reaction interface is protected. Therefore, the 1st platinum-ruthenium catalyst bed with few ruthenium contents located in a reaction interface can maintain high hydro-acid-ized activity, without checking electrode reaction. For this function, CO concentration is 250-1000 ppm. It is set and demonstrated.

[0017] In addition, the alloy gestalt of the platinum-ruthenium which constitutes the 1st and 2nd platinum-ruthenium catalyst beds is more desirable than the mixed gestalt. If it is made the alloy gestalt, since platinum and a ruthenium can be distributed uniformly, the oxidization location of CO and the oxidization location of hydrogen can be distributed uniformly, and a cell voltage can be raised as this result compared with the mixed gestalt.

[0018]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of invention is explained, referring to a drawing.

[0019] The unit cell 1 in the solid-state macromolecule type fuel cell concerning the 1 operation gestalt of this invention is shown in drawing 1.

[0020] The fuel electrode 11 and the oxidizer pole 12 which have been arranged so that this unit cell 1 may pinch

the polyelectrolyte layer 10 and this polyelectrolyte layer 10 by mutual, The fuel-electrode side current collection field 13 made from the porous material field by which contact arrangement was carried out at the tooth back of a fuel electrode 11, Two or more fuel-supply slots 15 which are formed in the tooth back of the oxidizer pole 12 in the field in contact with the fuel electrode 11 of the oxidizer pole side current collection field 14 by which contact arrangement was carried out, and the fuel-electrode side current collection field 13, and carry out distribution supply of the fuel gas at a fuel electrode 11, Two or more oxidizer supply slots 16 which are formed in the field in contact with the oxidizer pole 12 of the oxidizer pole side current collection field 14, and carry out distribution supply of the oxidizer gas on the oxidizer pole 12 are included.

[0021] In addition, among drawing 1, 17 and 18 show the frame-like sealant which secures the insulation between the fuel-electrode side current collection field 13 and the oxidizer pole side current collection field 14 while they enclose the periphery of the membrane-electrode complex which consists of the polyelectrolyte layer 10, a fuel electrode 11, and an oxidizer pole 12 and prevent a leakage of fuel gas and oxidizer gas.

[0022] The polyelectrolyte layer 10, the fuel electrode 11, and the oxidizer pole 12 are formed in the shape of a sheet, and the thickness is formed in 1mm or less for the internal resistance reduction. Moreover, the opposite area of the polyelectrolyte layer 10, the fuel electrode 11, and the oxidizer pole 12 is determined by current density required for power generation.

[0023] Here, what was formed through the following processes as a fuel electrode 11 is used. That is, the slurry of carbon powder and PTFE variance liquid was applied on the front face of the carbon porous material field, this was sintered in the atmospheric air, and gas \*\*\*\*\* 21 was formed. The amount of platinum support after drying the slurry from which the ruthenium mixed and obtained 80% of the weight of platinum and a ruthenium alloy / carbon support catalyst, a fluorine system polymer solution, and water on one front face of this gaseous diffusion layer 21 is 2 0.3mg/cm. The platinum-ruthenium catalyst bed (2nd platinum-ruthenium catalyst bed) 22 which applies and contains more rutheniums was formed until it became. Next, the amount of platinum support after drying the slurry from which the ruthenium mixed and obtained 20% of the weight of platinum and a ruthenium alloy / carbon support catalyst, a fluorine system polymer solution, and water on this platinum-ruthenium catalyst bed 22 is 2 0.3mg/cm. It applied and the platinum-ruthenium catalyst bed 23 with few ruthenium contents (1st platinum-ruthenium catalyst bed) was formed until it became. Thus, electrode area 9cm<sup>2</sup> The fuel electrode 11 was completed.

[0024] On the other hand, what was formed through the following processes as an oxidizer pole 12 is used. That is, the slurry of carbon powder and PTFE variance liquid was applied on the front face of the carbon porous material field, this was sintered in the atmospheric air, and gas \*\*\*\*\* 24 was formed. The slurry which mixed and obtained a platinum carbon support catalyst, a fluorine system polymer solution, and water is applied to one front face of this gaseous diffusion layer 24, it was dried, and the platinum-catalyst layer 25 was formed. Thus, electrode area 9cm<sup>2</sup> The oxidizer pole 12 was completed.

[0025] Thus, so that the platinum-ruthenium catalyst bed 23 of the obtained fuel electrode 11 may contact one field of the polyelectrolyte layer 10 and the platinum-catalyst layer 25 of the oxidizer pole 12 may contact the field of another side of the polyelectrolyte layer 10 On both sides of the polyelectrolyte layer 10, a hotpress is carried out on a fuel electrode 11 and the oxidizer pole 12, and this membrane-electrode complex and the frame-like sealants 17 and 18 are arranged between the fuel-electrode side current collection field 13 and the oxidizer pole side current collection field 14, and it binds tight in the orientation of a laminating, and is considering as the unit cell 1.

[0026] Five kinds of unit cells of conditions with the others same only by on the other hand the catalyst beds of a fuel electrode differing as an example of reference, That is, the catalyst bed of a fuel electrode is (a). Only Pt catalyst bed is (b). Only a Pt-Ru (20 % of the weight) alloy-catalyst layer (c) Only a Pt-Ru (40 weight %) alloy-catalyst layer is (d). Only a Pt-Ru (60 weight %) alloy-catalyst layer is (e). Five kinds of unit cells of only a Pt-Ru (80 weight %) alloy-catalyst layer were assembled.

[0027] Thus, about the acquired unit cell of a total of six kinds, the power generation examination was performed at the cell temperature of 80 degrees C. In addition, it is fuel gas supply \*\*\*\*\* 2kg/cm<sup>2</sup> It carried out, the bubbling was carried out by 120 \*\*, and it passed into the fuel-supply slot 15. Moreover, an oxidizer supply pressure is also 2 2kg/cm. It carried out and air was passed into the oxidizer supply slot 16 as an oxidizer. And current density 0.4A/cm<sup>2</sup> of the time of supplying the reforming simulation gas which does not contain CO as fuel gas, and the time of supplying the reforming simulation gas containing 500 ppm of COs When the cell voltage which can be set was investigated, the result shown in drawing 2 was obtained.

[0028] As shown in this drawing, the cell concerning this operation gestalt shows the almost same value as the voltage when supplying the reforming simulation gas by which the voltage when supplying the reforming simulation gas which does not contain CO does not contain CO of the cell only using Pt catalyst bed. Moreover, by the examination which supplied the reforming \*\*\*\*\* gas containing 500 ppm of COs, it is an example (a) of reference. -

(e) By the cell which requires a voltage for this operation gestalt to having fallen remarkably by the cell, it became the fall of about 50mV. Moreover, in the case of the cell concerning this operation gestalt, CO concentration of sag 300 ppm or less was at most about 10-30mV.

[0029] On the other hand, when the relation between CO concentration and a cell voltage was investigated, the result shown in drawing 3 was obtained. With the cell concerning this operation gestalt, CO concentration is 1000 ppm. Also by the case, it turns out that there is very little sag as about 18% to a voltage in case CO concentration is 0 ppm. This locates the platinum-ruthenium catalyst bed 22 with many ruthenium contents in an upstream side on the path in which fuel gas shifts to the reaction interface with the polyelectrolyte layer 10. Since the platinum-ruthenium catalyst bed 23 with few ruthenium contents is located in a lower-stream-of-a-river, i.e., reaction interface, side High-concentration CO which is going to shift to the platinum-ruthenium catalyst bed 23 side is oxidized by the ruthenium of the platinum-ruthenium catalyst bed 22, and it depends on having prevented that CO with high concentration shifts to a reaction interface.

[0030] In addition, since the platinum-ruthenium catalyst bed 22 prepared in an upstream side needs to achieve the duty which oxidizes CO, it requires that a ruthenium content should be 50 % of the weight or more, so that the explanation mentioned above may show. Moreover, since the platinum-ruthenium catalyst bed 23 prepared in a lower-stream-of-a-river side needs to achieve the duty which oxidizes hydrogen, it requires that a ruthenium content should be less than 50 % of the weight.

[0031] Moreover, although the platinum-ruthenium alloy catalyst is used in the example mentioned above, it is not necessary to be necessarily an alloy catalyst. However, as for the resistance over CO poisoning, it is desirable to use a platinum-ruthenium alloy catalyst compared with a platinum-ruthenium mixed catalyst, since the alloy catalyst is larger.

[0032] Moreover, the same effect can be acquired even if it uses the catalyst of a 3 yuan system which is added to platinum and a ruthenium and contains the noble metals of an except as a catalyst of a fuel electrode. Moreover, you may use the alloy catalyst other than a platinum catalyst for the catalyst of an oxidizer pole. Moreover, although there is also a method humidified from a fuel-electrode side in a solid-state macromolecule type fuel cell, even if it applies this invention to the thing of such a method, the depressor effect of a poisoning can be obtained. furthermore -- a propellant -- carrying out -- an equivalent effect is acquired also in the fuel cell which supplies liquid fuel, such as methano 1 \*\*, to a direct fuel electrode, and generates it in addition to reforming gas

[0033]

[Effect of the Invention] As explained above, even when CO exceeding 250 ppm is contained in fuel gas according to this invention, it can suppress that the poisoning of the catalyst of a fuel electrode is carried out by CO, and a good cell-voltage property can be acquired simultaneously.

#### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing of longitudinal section of a unit cell in the solid-state macromolecule type fuel cell concerning the 1 operation gestalt of this invention

[Drawing 2] Drawing showing the property of this unit cell as compared with the cell of the example of reference

[Drawing 3] Drawing showing the property of this unit cell as compared with the cell of the example of reference

#### [Description of Notations]

- 1 -- Unit cell
- 10 -- Polyelectrolyte layer
- 11 -- Fuel electrode
- 12 -- Oxidizer pole
- 13 -- Fuel-electrode side current collection field
- 14 -- Oxidizer pole side current collection field
- 15 -- Fuel-supply slot
- 16 -- Oxidizer supply slot
- 17, 18 -- Frame-like sealant
- 21, 24 -- Gaseous diffusion layer
- 22 -- Platinum-ruthenium catalyst bed with many ruthenium contents
- 23 -- Platinum-ruthenium catalyst bed with few ruthenium contents
- 25 -- Platinum-catalyst layer